OPIC
Office de la propriété intellectuelle du Canada

CIPO
Canadian Intellectual Property Office

(12) (19) (CA) **Demande-Application**

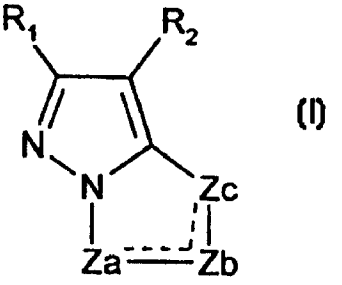
(21) (A1) **2,249,468**
(86) 1997/03/21
(87) 1997/10/02

(72) VIDAL, Laurent, FR
(72) MALLE, Gérard, FR
(72) MONTEIL, Eric, FR
(71) L'ORÉAL, FR

(51) Int.Cl.[6] A61K 7/13
(30) 1996/03/22 (96/03626) FR

(54) **KERATIN FIBRE DYE COMPOSITION CONTAINING PYRAZOLO-AZOLE COMPOUNDS, USE THEREOF AS DYE COUPLERS, AND DYEING METHOD**

(54) **COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES PYRAZOLO-AZOLES; LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE COMME COUPLEURS, PROCEDE DE TEINTURE**



(I)

(57) La présente invention concerne une composition pour la teinture de fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture: à titre de coupleur au moins un composé de formule (I), où: R_1 désigne notamment hydrogène, alkyle, aryle, un hétérocycle, un halogène, ... R_2 désigne notamment hydrogène, halogène, aryloxy, alcoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, hétéroarylthio, hétéroaryloxy, ... Z_a, Z_b et Z_c, indépendamment, désignent un atome d'azote ou un carbone porteur d'un radical R_3 ou R_4 de significations identiques à celles de R_1; l'un au moins des Z_a, Z_b et Z_c désigne un atome d'azote; R_3 et R_4 pouvant former entre eux un cycle aromatique, substitué ou non; au moins une base d'oxydation.

(57) A composition for dyeing keratin fibres, particularly human hair, consisting of a medium suitable for use in dyeing and containing, as the coupler, at least one compound of formula (I), wherein R_1 is particularly hydrogen, alkyl, aryl, a heterocyclic ring, halogen, etc., R_2 is particularly hydrogen, halogen, aryloxy, alkoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, heteroarylthio, heteroaryloxy, etc., and each of Z_a, Z_b and Z_c, which are the same or different, is a nitrogen atom or a carbon with a radical R_3 or R_4 having the same meaning as R_1, where at least one of Z_a, Z_b and Z_c is a nitrogen atom and R_3 and R_4 may together form an optionally substituted aromatic ring, as well as at least one oxidation base, is disclosed.

PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) **Classification internationale des brevets** 6 : **A61K 7/13** — **A1**

(11) **Numéro de publication internationale:** **WO 97/35551**

(43) **Date de publication internationale:** 2 octobre 1997 (02.10.97)

(21) **Numéro de la demande internationale:** PCT/FR97/00507

(22) **Date de dépôt international:** 21 mars 1997 (21.03.97)

(30) **Données relatives à la priorité:**
96/03626 22 mars 1996 (22.03.96) FR

(71) **Déposant** *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) **Inventeurs; et**
(75) **Inventeurs/Déposants** *(US seulement)*: VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). MALLE, Gérard [FR/FR]; 47, avenue Clémenceau, F-77100 Rungis (FR). MONTEIL, Eric [FR/FR]; 83-85, rue Defrance, F-94300 Vincennes (FR).

(74) **Mandataire:** MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal/D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).

(81) **Etats désignés:** AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

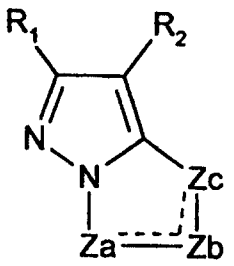
Publiée
Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.

(54) **Title:** KERATIN FIBRE DYE COMPOSITION CONTAINING PYRAZOLO-AZOLE COMPOUNDS, USE THEREOF AS DYE COUPLERS, AND DYEING METHOD

(54) **Titre:** COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES PYRAZOLO-AZOLES; LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE COMME COUPLEURS, PROCEDE DE TEINTURE

(57) **Abstract**

A composition for dyeing keratin fibres, particularly human hair, consisting of a medium suitable for use in dyeing and containing, as the coupler, at least one compound of formula (I), wherein R_1 is particularly hydrogen, alkyl, aryl, a heterocyclic ring, halogen, etc., R_2 is particularly hydrogen, halogen, aryloxy, alkoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, heteroarylthio, heteroaryloxy, etc., and each of Z_a, Z_b and Z_c, which are the same or different, is a nitrogen atom or a carbon with a radical R_3 or R_4 having the same meaning as R_1, where at least one of Z_a, Z_b and Z_c is a nitrogen atom and R_3 and R_4 may together form an optionally substituted aromatic ring, as well as at least one oxidation base, is disclosed.



(I)

(57) **Abrégé**

La présente invention concerne une composition pour la teinture de fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture: à titre de coupleur au moins un composé de formule (I), où: R_1 désigne notamment hydrogène, alkyle, aryle, un hétérocycle, un halogène, ... R_2 désigne notamment hydrogène, halogène, aryloxy, alcoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, hétéroarylthio, hétéroaryloxy, ... Z_a, Z_b et Z_c, indépendamment, désignent un atome d'azote ou un carbone porteur d'un radical R_3 ou R_4 de significations identiques à celles de R_1; l'un au moins des Z_a, Z_b et Z_c désigne un atome d'azote; R_3 et R_4 pouvant former entre eux un cycle aromatique, substitué ou non; au moins une base d'oxydation.

COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES PYRAZOLO-AZOLES ; LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE COMME COUPLEURS, PROCEDE DE TEINTURE

L'invention a pour objet une composition pour la teinture par oxydation des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains contenant au moins un composé pyrazolo-azole comme coupleur et au moins une base d'oxydation.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

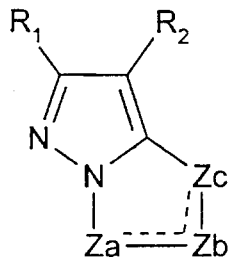
Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet, différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en utilisant des composés pyrazolo-azoles comme coupleurs en présence d'une base d'oxydation.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un composé pyrazolo-azole de formule (I) ou l'un de ses sels d'addition avec un acide :



(I)

dans laquelle :

. R_1 représente : un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{20}, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle (tel que phényle ou naphtyle), éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre (tel que pyridyle, quinolyle, pyrrolyle, morpholyle, furanyle, tétrahydrofuranyle, pyrazolyle, triazolyle, tétrazolyle, thiazolyle, oxazolyle, imidazolyle ou thiadiazolyle), éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que définis précédemment ;

lorsque R_1 désigne un radical alkyle, un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (définis ci-dessus), il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas, R_1 devient XR_1 avec X = O, NH, S) ;

R_1 peut désigner aussi un atome d'halogène (tel que brome, chlore ou fluor) ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy, un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamide ; un radical imide ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxy-carbonylamino ; un radical aryloxycarbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical carboxyle ;

. R_2 représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène tel que brome, chlore ou fluor ; un groupe acétylamido ; un radical alcoxy (tel que par exemple : méthoxy, éthoxy, propyloxy, benzyloxy, méthoxyéthoxy,

phénoxyéthoxy, 2-cyanoéthoxy, phénéthyloxy, p-chlorobenzyloxy, méthoxyéthylcarbamoylméthoxy) ; un radical aryloxy (tel que par exemple : phénoxy, 4-méthoxyphénoxy, 4-nitrophénoxy, 4-cyanophénoxy, 4-méthanesulfonamidophénoxy, 4-méthanesulfonylphénoxy, 3-méthylphénoxy, 1-naphtyloxy) ; un radical acyloxy (tel que par exemple : acétoxy, propanoyloxy, benzoyloxy, 2,4-dichlorobenzoyloxy, éthoxyalkyloxy, pyruviloyloxy, cinnamoyloxy, myristoyloxy) ; un radical arylthio (tel que par exemple : phénylthio, 4-carboxy-phénylthio, 2-éthoxy 5-tert-butylphénylthio, 2-carboxyphénylthio, 4-méthane-sulfonyl-phénylthio) ; un radical alkylthio (tel que par exemple : méthylthio, éthylthio, propylthio, butylthio, 2-cyanoéthylthio, benzylthio, phénéthylthio, 2-(diéthylamino) éthylthio, éthoxyéthylthio, phénoxyéthylthio) ; un radical hétéroarylthio (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolylthio, 2-benzothiazolylthio) ; un radical hétéroaryloxy (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolyloxy, 2-benzo-thiazolyloxy) ; un radical thiocyano ; un radical N,N-diéthyl thiocarbonylthio ; un radical dodécyl-oxythio carbonylthio ; un radical benzènesulfonamido ; un radical N-éthyltoluène sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ; un radical p-cyanophényluréido, un radical N,N-diéthyl-sulfamoylamino ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïnyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïnyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un alkylamido ; un arylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 ; un hydroxyalkyle ; un carboxyle ; ou un radical alcoxycarboxylique.

Z_a, Z_b, Z_c représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote, un atome de carbone portant un radical R_3 ou R_4 ayant les mêmes significations que celles indiquées pour le radical R_1 ; sous réserve que l'un au moins des radicaux Z_a, Z_b et Z_c soit différent d'un atome de carbone ; R_3 et R_4 peuvent

également former entre eux un cycle aromatique substitué ou non tel que phényle ;

. et au moins une base d'oxydation.

Les sels d'addition avec un acide des composés de l'invention peuvent être choisis notamment parmi des chlorhydrates, les bromhydrates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les sulfates, les lactates et les acétates.

Parmi les radicaux R_1 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par :
un atome d'hydrogène ; un alkyle en C_1-C_4, linéaire ou ramifié ; un phényle ; un phényle substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un alcoxy en C_1-C_4, un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou alkylamino en C_1-C_4 ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un alcoxy en C_1-C_4, un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamino en C_1-C_4 ; un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane ou la pyridine ; un radical trifluorométhyle ; un radical $(CH_2)_p$-X-$(CH_2)_q$-OR' où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et X désigne un atome d'oxygène ou un groupe NR" avec R" désignant hydrogène ou méthyle ; un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un aminoalkyle en C_1-C_4 ; un alkylamino en C_1-C_4 ; un dialkylamino en C_1-C_4 ; un arylamino ; un radical alcoxy choisi parmi méthoxy, éthoxy et phénoxy ; un halogène choisi parmi fluor, chlore et brome ; un groupe carboxyle ; un alcoxycarbonyle en C_1-C_4 ; un phényloxycarbonyle ; méthylthio ; éthylthio ; phénylthio ; méthanesulfonyle ; cyano.

Parmi les radicaux R_1 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par :

hydrogène ; un alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, isopropyle, ter-butyle ; un halogène choisi parmi fluor et chlore ; phényle ; toluyle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; 3-méthoxyphényle ; 2-méthoxyphényle ; benzyle ; un hétérocycle choisi parmi pyridyle, furyle ou thiènyle ; trifluorométhyle ; hydroxyméthyle ; aminométhyle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylamino ou éthylamino ou diméthylamino ; carboxyle ; méthoxycarbonyle ou éthoxycarbonyle ; cyano.

Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux R_1 choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; méthyle ; éthyle ; phényle ; toluyle ; 4-chlorophényle ;4-méthoxyphényle ; benzyle ; trifluorométhyle ; chloro ; un radical méthoxy ou éthoxy ; un radical carboxyle ; méthylamino ou diméthylamino ; cyano.

Parmi les radicaux R_2 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par :
un atome d'hydrogène ; un alcoxy en C_1-C_4 ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; benzyloxy ; alkylthio en C_1-C_4 ; phénylthio ; phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamido en C_1-C_4 ; phénylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique en C_1-C_4.

Parmi les radicaux R_2 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par :
hydrogène ; chlore ou brome ; méthoxy ou éthoxy ; phényloxy ; 4-méthylphényloxy ; acyloxy ; benzyloxy ; méthylthio ou éthylthio ; phénylthio ; 4-méthylphénylthio ; 2-tertio-butylphénylthio ; acétamido ; phénylacétamido ;

diméthylamino ; diéthylamino ; éthyl-méthylamino ; (β-hydroxyéthyl)-méthylamino.

Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux R_2 choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ; diméthylamino.

Parmi les radicaux R_3 et R_4 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par :

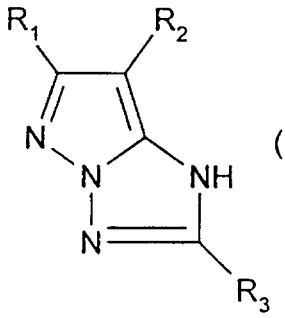
un atome d'hydrogène ; un alkyle en C_1-C_4, linéaire ou ramifié ; un radical trifluorométhyle ; un phényle ; un phényle substitué par un ou deux groupes choisis parmi un halogène, un alkyle en C_1-C_4, un alcoxy en C_1-C_4, un hydroxy, un carboxyle, un groupe nitro, un alkylthio en C_1-C_4, un groupe méthylènedioxy, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou un alkylamino en C_1-C_4 ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un méthyle ou isopropyle, méthoxy ; un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un aminoalkyle en C_1-C_4 ; un alkylaminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy choisi parmi méthoxy, éthoxy et phénoxy ; méthylthio ; éthylthio ; phénylthio ; méthanesulfonyle ; un cycle aromatique substitué ou non formé par R_3 et R_4 tel que phényle, phényle substitué par un radical sulfonyle, un halogène, un alcoxy en C_1-C_4, un alkyle en C_1-C_4, nitro, cyano, amino, alkylamino, trifluorométhyle.

Parmi les radicaux R_3 et R_4 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; un alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, ter-butyle ; phényle ; toluyle ; 2-, 3- ou 4-chlorophényle ; 3- ou 4-hydroxyphényle ; 3- ou 4-aminophényle ; 3- ou 4-méthoxyphényle ; 4-trifluorométhylphényle ; benzyle ; trifluorométhyle ; hydroxyméthyle ; hydroxyéthyle ; hydroxyisopropyle ; aminométhyle ou aminoéthyle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylthio ou éthylthio ; un cycle aromatique substitué ou non formé par R_3 et R_4 tel que phényle, toluyle, sulfonylphényle, chlorophényle.

Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux R_3 et R_4 choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; méthyle ; éthyle ; isopropyle ; phényle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; 4-aminophényle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylthio ou éthylthio ; un cycle phényle formé par R_3 et R_4.

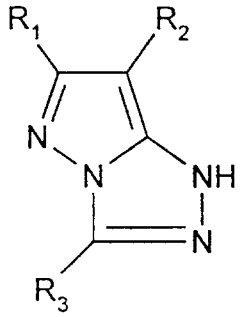
Parmi les composés de l'invention de formule (I) préférentiels, on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par :

i) les pyrazolo-[1,5-b] 1,2,4-triazoles de formule :



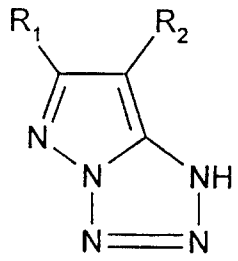
(Ia)

ii) les pyrazolo [3,2-c] 1,2,4-triazoles de formule :



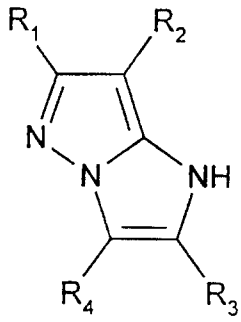
(Ib)

iii) les pyrazolotétrazoles de formule :



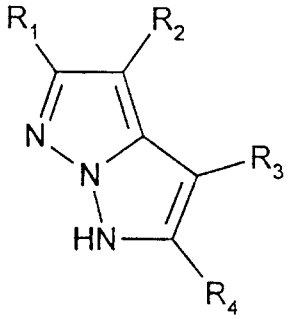
(Ic)

iv) les pyrazolo-[1,5-a]-imidazoles de formule :



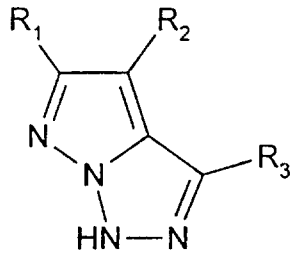
(Id)

v) les pyrazolo-[5,1-e]-pyrazoles de formule :



(Ie)

vi) les pyrazolo-[5, 1-e]-1,2,3-triazoles de formule :



(If)

dans lesquelles R_1, R_2, R_3 et R_4 ont les mêmes significations indiquées ci-dessus dans la formule (I).

Comme exemples de composés de formule (Ia) ou (Ib), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène, méthyle, éthylthio, amino, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano
- R_2 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_3 hydrogène, méthyle, éthyle, isopropyle, β-aminoéthyle, β-hydroxyéthyle, phényle, méthylthio ou éthoxy.

Parmi les composés de formule (Ia) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole ,
- le 6-méthyl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,

- le 6-carboxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-isopropopyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-bromo -2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les composés de formule (Ib) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-méthylsulfinyl-6-phényl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3,6-diméthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-(2'-aminoéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-(2'hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-(2'-aminoéthyl)-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-(2'-aminoéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-trifluorométhyl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,

- le 6-trifluorométhyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-(2'amino-éthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-3,6-diméthylpyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-méthoxycarbonyl-3,6-diméthylpyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (Ic), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène, méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano
- R_2 désigne hydrogène ou chlore ;

Parmi les composés de formule (Ic) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-méthyl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-phényl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-carboxy pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 7-chloro-6-méthyl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,

et leurs sels d'addition avec un acide

Comme exemples de composés de formule (Id), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène, méthyle, trifluorométhyle, amino, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano ;
- R_2 désigne hydrogène ou chlore ;

- R_3 et R_4 désignent respectivement hydrogène et hydrogène, hydrogène et méthyle, méthyle et hydrogène, hydrogène et amino, hydrogène et phényle ; R_3 et R_4 forment entre eux un cycle phényle.

Parmi les composés de formule (Id) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2-phényl - pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2,6-diméthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-méthyl-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-phényl-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2,6-diphényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-phényl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-carboxy- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-éthoxy- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthoxy-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthoxy-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-trifluorométhyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino-2-phényl - pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-éthylthio- pyrazolo [1,5-a] imidazole,

- le 6-éthylthio-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthylthio-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 7-chloro -6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 7-chloro -6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (Ie), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène, méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano ;
- R_2 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_3 et R_4 désignent respectivement hydrogène et méthyle, méthyle et hydrogène, méthyle et méthyle, hydrogène et phényle.

Parmi les composés de formule (Ie) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 8-amino-4-méthyl-pyrazolo [5,1-e]- pyrazole,
- le 8-amino-5-chloro-4-méthyl-pyrazolo [5,1-e]- pyrazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (If), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène, méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano ;
- R_2 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_3 hydrogène ou méthyle.

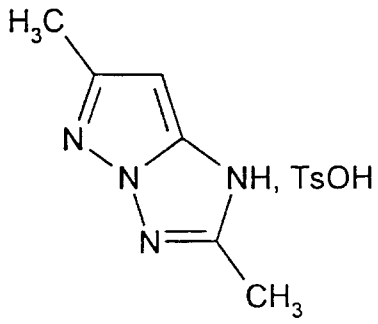
Parmi les composés de formule (If) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 5-méthylpyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,
- le 5-méthyl-6-chloro- pyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,

- le 5-phénylpyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Un composé de formule (I) tout particulièrement préféré est celui de formule (Ia) suivant :



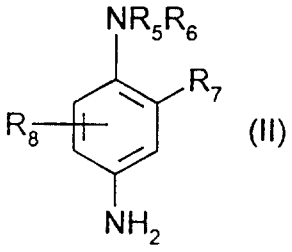
Les composés de la présente invention, leurs intermédiaires de synthèse et leurs procédés de préparation sont décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : FR 2 075 583, EP-A-119 860, EP-A-285 274, EP-A-244 160, EP-A-578 248, GB 1 458 377, US 3 227 554, US 3 419 391, US 3 061 432, US 4 500 630, US 3 725 067, US 3 926 631, US 5 457 210, JP 84/99437, JP 83/42045, JP 84/162548, JP 84/171956, JP 85/33552, JP 85/43659, JP 85/172982, JP 85/190779, ainsi que dans les publications suivantes : Chem. Ber. 32, 797 (1899), Chem. Ber. 89, 2550, (1956), J. Chem. Soc. Perkin trans I, 2047, (1977), J. Prakt. Chem., 320, 533, (1978), J. fur Chem., 326(5), 829, (1984).

Le ou les composés de formule (I) représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale selon l'invention n'est pas critique. Cette ou ces bases d'oxydation sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les

bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(II)

dans laquelle :

R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),

R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4,

R_7 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4,

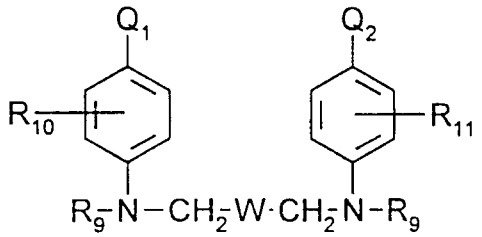
R_8 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4.

Dans la formule (II) ci-dessus, et lorsque R_7 est différent d'un atome d'hydrogène, alors R_5 et R_6 représentent de préférence un atome d'hydrogène et R_7 est de préférence identique à R_8, et lorsque R_7 représente un atome d'halogène, alors R_5, R_6 et R_8 représentent de préférence un atome d'hydrogène.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine,

la 2-isopropyl paraphénylène-diamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylène-diamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, le 4-amino 1-(β-méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro para-phénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(III)

dans laquelle :

Q_1 et Q_2, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{12} dans lequel R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4,

R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou aminoalkyle en C_1-C_4 dont le reste amino peut être substitué,

R_{10} et R_{11}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4,

W représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

$-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-$; $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m-$ et

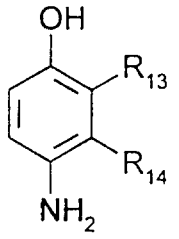
$-(CH_2)_m-N(CH_3)-(CH_2)_m-$;

dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (III), le N,N'-bis-(β-hydroxy-éthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les paraaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(IV)

dans laquelle :

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4,

R_{14} représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.

Parmi les paraaminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le paraaminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triamino-pyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le

3,4-diamino pyrazole et le 1-(4'-chlorobenzyl)-4,5-diaminopyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs de façon à faire varier ou enrichir en reflets les nuances obtenues avec les bases d'oxydation.

Les coupleurs additionnels utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyloxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

Les sels d'addition avec un acide de la ou des bases d'oxydation et/ou des coupleurs additionnels utilisables dans la composition tinctoriale de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

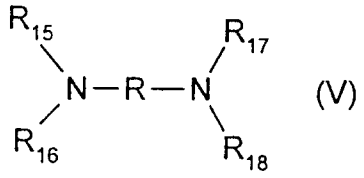
Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en C_1-C_4, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



(V)

dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; R_{15}, R_{16}, R_{17} et R_{18}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet l'utilisation des pyrazolo-azoles de formule (I) ci-dessus, à titre de coupleur, en association avec au moins une base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus.

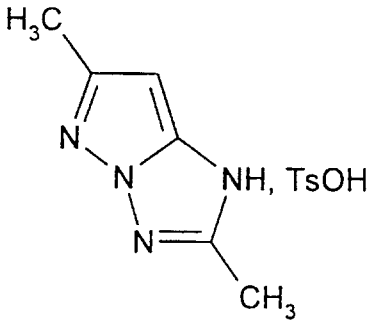
Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

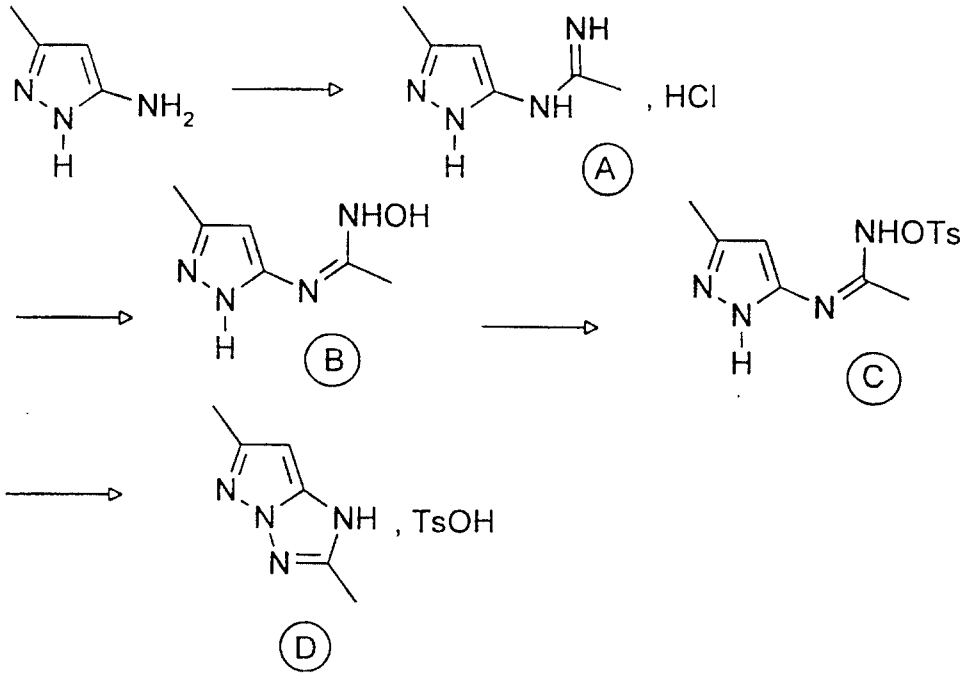
EXEMPLE DE PREPARATION A

Synthèse de Tosylate du 1H-2,6-diméthylpyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole de structure :



Composé D

SCHEMA DE SYNTHESE



A une solution de 20 g (0,16 mole) de chlorhydrate d'éthylacétimidate dans 100 cm^3 d'éthanol anhydre, on a ajouté, par petites portions, 15,7 g (0,16 mole) de 5-amino 3-méthylpyrazole sous agitation en maintenant la température en dessous de 30°C. L'agitation a été maintenue 1 heure supplémentaire. Le milieu réactionnel a ensuite été concentré à 45°C sous un vide de 60 mm de mercure jusqu'à début de cristallisation. On a refroidi à température ambiante et le précipité a été essoré sur un verre fritté puis séché sous vide à une température de 45°C. On a ainsi obtenu 16 g de composé A sous la forme de cristaux blancs dont le point de fusion était de 249°C.

A une solution de 70 g (0,4 mole) de composé A, préparé comme ci-dessus, dans 300 cm^3 de méthanol anhydre, on a ajouté lentement 83,5 cm^3 de solution méthanolique 4,8 M (0,4 mole) de méthylate de sodium. Il s'est formé du chlorure de sodium qui a été séparé par filtration. Le filtrat a été refroidi à 0°C et coulé dans une solution d'hydroxylamine elle-même refroidie à 0°C qui avait été précédemment préparée à partir de 33,4 g (0,48 mole) de chlorhydrate d'hydroxylamine, 20 cm^3 de méthanol anhydre et 100 cm^3 de solution de méthanolate de sodium 4,8 M (0,48 mole), le chlorure de sodium formé ayant été séparé par filtration.
Le milieu réactionnel a ensuite été chauffé en reflux, sous agitation pendant 24 heures, puis refroidi à environ 0°C. Un solide blanc a cristallisé. Il a été essoré sur un verre fritté, lavé avec du méthanol glacé et séché sous vide à 40°C. On a pesé 26,4 g de composé B. Le filtrat a été concentré sous vide et on a isolé de la même façon une seconde fraction de 7,6 g de composé B. Les 2 fractions ont été réunies, soit 34,3 g de composé B sous la forme d'un solide blanc dont le point de fusion était de 197°C.

A une solution de 20 g (0,13 mole) de composé B, préparé ci-dessus, dans 9,5 litres de tétrahydrofurane anhydre, on a ajouté 20,05 cm^3 (0,143 mole) de triéthylamine anhydre puis 27,2 g (0,143 mole) du chlorure d'acide de l'acide paratoluènesulfonique. Le milieu réactionnel a été agité 2 heures à température

ambiante puis refroidi à 0°C. Le chlorhydrate de triéthylamine a été séparé par filtration et le filtrat a été concentré sous un vide de 60 mm de mercure à environ 50°C jusqu'au début de la cristallisation. On a refroidi à 0°C et le précipité a été essoré sur un verre fritté, lavé avec du tétrahydrofurane glacé puis séché sous vide à une température de 40°C. On a ainsi obtenu 36,2 g de composé C sous la forme d'un solide blanc dont le point de fusion était compris entre 105°C et 128°C (décomposition).

On a chauffé pendant 2 heures au reflux une solution de 35 g (0,113 mole) de composé C obtenu ci-dessus dans 1 litre de méthanol puis on a évaporé à sec cette solution. On a obtenu une huile qui a cristallisé quand on a ajouté 100 cm^3 d'éther isopropylique. Les cristaux ont été essorés sur un verre fritté puis recristallisés dans un mélange d'isopropanol et d'heptane. On a ainsi obtenu, après séchage sous vide à 40°C, 19 g de tosylate du 1H-2,6-diméthylpyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole (composé D) sous la forme d'un solide blanc dont le point de fusion était de 157°C.

L'analyse élémentaire pour $C_6H_9N_4$, $C_7H_7O_3S$ était :

	C	H	N	O	S
Calculé	50,64	5,23	18,17	15,57	10,40
Trouvé	50,54	5,37	18,27	16,12	10,40

EXEMPLES 1 à 5 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

Exemple	1	2	3	4	5
Composé de l'exemple de préparation A (coupleur)	0,925	0,925	0,925	0,925	0,925
Para-phénylènediamine (base d'oxydation)	0,324	-	-	-	-
Sulfate de paratoluylènediamine (base d'oxydation)	-	0,660	-	-	0,805
N-propyl para-phénylènediamine, sel de dichlorhydrate (base d'oxydation)	-	-	0,669	-	-
Para-aminophénol (base d'oxydation)	-	-	-	0,327	-
Dichlorhydrate de 1-méthyl 3-méthyl-diaminopyrazole (base d'oxydation)	-	-	-	-	0,597
Support de teinture commun	n°1	n°1	n°1	n°1	n°1
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

Support de teinture commun n°1 :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol à 78 % de matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la

dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société AKZO	7,0	g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55 % de M.A.	3,0	g M.A.
- Alcool oléique	5,0	g
- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0	g
- Propylèneglycol	3,5	g
- Alcool éthylique	7,0	g
- Dipropylèneglycol	0,5	g
- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0	g
- Métabisulfite de sodium à en solution aqueuse à 35 % de M.A.	0,455	g M.A.
- Acétate d'ammonium	0,8	g
- Antioxydant, séquestrant	q.s.	
- Parfum, conservateur	q.s.	
- Ammoniaque à 20 % de NH_3	10,0	g

Au moment de l'emploi, chaque composition tinctoriale des exemples 1 à 5 a été mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids).

Chaque mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 28 g pour 3 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampooing standard et séchage, les mèches ont été teintes dans les nuances figurant dans le tableau 1 ci-dessous :

La couleur des mèches a été évaluée dans le système MUNSELL, au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA.

Selon la notation MUNSELL, une couleur est définie par l'expression H V / C dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte ou Hue (H), l'intensité ou Value (V) et la pureté ou Chromaticité (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.

Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous :

TABLEAU 1

Exemple	Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanentés
1	Irisé violine 8,5 RP 3,0/4,2	Irisé violine intense 10,0 RP 2,6/4,0
2	Irisé 8,1 RP 3,4/5,3	Irisé intense 8,8 RP 3,2/5,7
3	Irisé 8,2 RP 3,7/5,6	Irisé intense 9,3 RP 3,1/5,9
4	Irisé légèrement cuivré 0,2 YR 4,7/2,9	Irisé cuivré 0,7 YR 4,6/3,0
5	Naturel doré cuivré 9,5 YR 5,3/3,4	Doré cuivré 8,9 YR 4,9/3,8

EXEMPLES 6 à 9 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes):

Exemples	6	7	8	9
3,6-diméthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole (coupleur)	0,408	0,408	0,408	-
6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole (coupleur)	-	-	-	0,691
Paratoluylènediamine (base d'oxydation)	0,366	-	-	0,366
Para-aminophénol (base d'oxydation)	-	0,327	-	-
Dichlorhydrate de 3,7-diamino-pyrazolo pyrimidine (base d'oxydation)	-	-	0,666	-
Support de teinture commun	n°2	n°2	n°2	n°2
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

NB : Le 3,6-diméthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole et le 6-phényl-3-méthylthio-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ont été préparés selon le procédé décrit dans J. Chem. Soc. Perkin trans I, 2047, (1977).

Support de teinture commun n°2 :

- Ethanol 20 g
- Ammoniaque à 20% de NH_3 10 g
- Métabisulfite de sodium 0,228 g
- Agent séquestrant q.s.

Au moment de l'emploi, chaque composition tinctoriale des exemples 6 à 9 ci-dessus a été mélangée avec un poids égal d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

Chaque mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampooing standard et séchage, les mèches ont été teintes dans les nuances figurant dans le tableau 2 ci-dessous :

TABLEAU 2

Exemple	pH du mélange	Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanentés
6	10,0	Rouge irisé	Rouge irisé
7	10,1	Irisé cuivré	Cuivré irisé
8	9,8	Cuivré doré	Cuivré
9	10,2	Violine	Violine

EXEMPLES 10 et 11 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

Exemples	10	11
6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole (coupleur)	0,514	-
7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole (coupleur)	-	0,512
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	0,324	0,324
Support de teinture commun	n°3	n°3
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

NB : Le 6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole a été préparé selon le procédé décrit dans J. fur Chem., 326(5), 829, (1984), et le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole a été préparé selon le procédé décrit dans la demande de brevet EP-A-119 860.

Support de teinture commun n°3 :

- Alcool benzylique 2,0 g
- Polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène 3,0 g
- Ethanol 20,0 g
- Alkyl (C_8-C_{10}) polyglucoside en solution aqueuse à 60% de matière active, tamponné par du citrate d'ammonium, vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC 6,0 g
- Ammoniaque à 20% de NH_3 10,0 g
- Métabisulfite de sodium 0,228 g
- Agent séquestrant q.s.

Au moment de l'emploi, chaque composition tinctoriale des exemples 10 et 11 ci-dessus a été mélangée avec un poids égal d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids). Chaque mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampooing standard et séchage, les mèches ont été teintes dans les nuances figurant dans le tableau 3 ci-dessous :

TABLEAU 3

Exemple	pH du mélange	Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanentés
10	10,1	Irisé rabattu	Irisé légèrement violine
11	10,1	Irisé	Irisé légèrement rouge

EXEMPLE 12 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

La même composition tinctoriale que celle utilisée pour l'exemple 10 ci-dessus a été préparée. Au moment de l'emploi, cette composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse de persulfate d'ammonium à 6.10^{-3} mole %. Le mélange obtenu présentait un pH de 9,9 et a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampooing standard et séchage, les mèches ont été teintes dans une nuance doré irisé sur cheveux naturels, et dans une nuance irisé légèrement rouge sur cheveux permanentés.

EXEMPLES 13 à 17 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

Exemples	13	14	15	16	17
3,6-diméthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole (coupleur)	0,408	0,408	-	-	-
6-phényl-3-méthylthio-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole (coupleur)	-	-	0,691	-	-
7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole (coupleur)	-	-	-	0,512	-
6-méthylpyrazolo[5,1e] tétrazole (coupleur)	-	-	-	-	0,370
Paratoluylènediamine (base d'oxydation)	0,366	-	-	-	-
Dichlorhydrate de 3,7-diamino-pyrazolo pyrimidine (base d'oxydation)	-	0,666	0,666	-	-
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	-	-	-	0,324	-
Dichlorhydrate de 4-(2-méthoxyéthylamino)aniline (base d'oxydation)	-	-	-	-	0,717
Support de teinture commun	n°4	n°4	n°4	n°5	n°4
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

NB : Le 6-méthylpyrazolo[5,1e] tétrazole a été préparé selon le procédé décrit dans le brevet JP 60 33 552.

Support de teinture commun n°4 :

- Ethanol	20,0	g
- Tampon K_2HPO_4 / KH_2PO_4 (1.5 M / 1 M)	10,0	g
- Métabisulfite de sodium	0,228	g
- Agent séquestrant	q.s.	

Support de teinture commun n°5 :

- Alcool benzylique	2,0	g
- Polyéthylène glycol 6 OE	3,0	g
- Ethanol	20,0	g
- Alkyl (C_8-C_{10}) polyglucoside en solution aqueuse à 60% de matière active tamponné par du citrate d'ammonium vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC	6,0	g
- Tampon K_2HPO_4 / KH_2PO_4 (1.5 M / 1 M)	10,0	g
- Métabisulfite de sodium	0,228	g
- Agent séquestrant	q.s.	

Au moment de l'emploi, chaque composition tinctoriale des exemples 13 à 17 ci-dessus a été mélangée avec un poids égal d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

Chaque mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampooing standard et séchage, les mèches ont été teintes dans les nuances figurant dans le tableau 4 ci-dessous :

TABLEAU 4

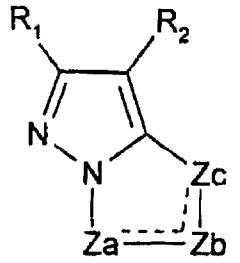
Exemple	pH du mélange	Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanentés
13	7,1	Irisé rouge	Rouge irisé
14	6,9	Cuivré doré rabattu	Cuivré
15	6,7	Cuivré irisé	Cuivré rouge
16	6,8	Violine	Violine profond
17	6,8	Gris bleuté violacé	Gris bleuté

5

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un composé pyrazolo-azole de formule (I) suivante ou l'un de ses sels d'addition avec un acide :



(I)

dans laquelle :

. R_1 représente : un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{20}, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que définis précédemment ;

lorsque R_1 désigne un radical alkyle, un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (définis ci-dessus), il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas, R_1 devient XR_1 avec X = O, NH, S) ;

R_1 peut désigner aussi un atome d'halogène ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy, un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamide ; un radical imide ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxycarbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical carboxyle ;

. R_2 représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical acétylamido ; un radical alcoxy ; un radical aryloxy ; un radical acyloxy ; un radical arylthio ; un radical alkylthio ;un radical hétéroarylthio ; un radical hétéroaryloxy ; un radical thiocyano ; un radical N,N-diéthyl thiocarbonylthio ; un radical dodécyloxythio carbonylthio ; un radical benzène-sulfonamido ; un radical N-éthyltoluène sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-penta-fluorobenzamido ; un radical p-cyanophényluréido, un radical N,N-diéthyl-sulfamoylamino ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïnyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïnyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un alkylamido ; un arylamido; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique.

Z_a, Z_b, Z_c représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote, un atome de carbone portant un radical R_3 ou R_4 ayant les mêmes significations que celles indiquées pour le radical R_1 ; sous réserve que l'un au moins des radicaux Z_a, Z_b et Z_c soit différent d'un atome de carbone ; R_3 et R_4 peuvent également former entre eux un cycle aromatique substitué ou non ;

. et au moins une base d'oxydation.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les radicaux R_1 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
un atome d'hydrogène ; un alkyle en C_1-C_4, linéaire ou ramifié ; un phényle ; un phényle substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un alcoxy en C_1-C_4, un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou alkylamino en C_1-C_4 ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un alcoxy en C_1-C_4, un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamino en C_1-C_4 ; un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane ou la pyridine ; un radical trifluorométhyle ; un radical $(CH_2)_p$-X-$(CH_2)_q$-OR' où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et X désigne un atome d'oxygène ou un groupe NR" avec R" désignant hydrogène ou méthyle ; un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un aminoalkyle en C_1-C_4 ; un alkylamino en C_1-C_4 ; un dialkylamino en C_1-C_4 ; un arylamino ; un radical alcoxy choisi parmi méthoxy, éthoxy et phénoxy ; un halogène choisi parmi fluor, chlore et brome ; un groupe carboxyle ; un alcoxycarbonyle en C_1-C_4 ; un phényloxycarbonyle ; méthylthio ; éthylthio ; phénylthio ; méthanesulfonyle ; cyano.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les radicaux R_1 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
hydrogène ; un alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, isopropyle, ter-butyle ; un halogène choisi parmi fluor et chlore ; phényle ; toluyle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; 3-méthoxyphényle ; 2-méthoxyphényle ; benzyle ; un hétérocycle choisi parmi pyridyle, furyle ou thiènyle ; trifluorométhyle ; hydroxyméthyle ; aminométhyle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylamino ou éthylamino ou diméthylamino ; carboxyle ; méthoxycarbonyle ou éthoxycarbonyle ; cyano.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les radicaux R_1 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
hydrogène ; méthyle ; éthyle ; phényle ; toluyle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; benzyle ; trifluorométhyle ; chloro ; un radical méthoxy ou éthoxy ; un radical carboxyle ; un radical méthylamino ou diméthylamino ; cyano.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les radicaux R_2 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
un atome d'hydrogène ; un alcoxy en C_1-C_4 ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; benzyloxy ; alkylthio en C_1-C_4 ; phénylthio ; phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4, un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamido en C_1-C_4 ; phénylamido ; un radical $NR^{III}R^{IV}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique en C_1-C_4.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les radicaux R_2 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
hydrogène ; chlore ou brome ; méthoxy ou éthoxy ; phényloxy ; 4-méthylphényloxy ; acyloxy ; benzyloxy ; méthylthio ou éthylthio ; phénylthio ; 4-méthylphénylthio ; 2-tertio-butylphénylthio ; acétamido ; phénylacétamido ; diméthylamino ; diéthylamino ; éthylméthylamino ; (β-hydroxy-éthyl)méthylamino.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les radicaux R_2 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ; diméthylamino.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les radicaux R_3 et R_4 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :

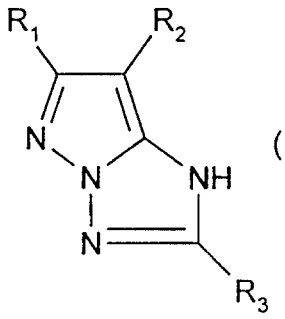
un atome d'hydrogène ; un alkyle en C_1-C_4, linéaire ou ramifié ; un trifluorométhyle ; un phényle ; un phényle substitué par un ou deux groupes choisis parmi un halogène, un alkyle en C_1-C_4, un alcoxy en C_1-C_4, un hydroxy, un carboxyle, un groupe nitro, un alkylthio en C_1-C_4, un groupe méthylènedioxy, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou un alkylamino en C_1-C_4 ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un méthyle ou isopropyle, méthoxy ; un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un aminoalkyle en C_1-C_4 ; un alkylaminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical alcoxy choisi parmi méthoxy, éthoxy et phénoxy ; méthylthio ; éthylthio ; phénylthio ; méthanesulfonyle ; un cycle aromatique substitué ou non formé par R_3 et R_4.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les radicaux R_3 et R_4 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
hydrogène ; un alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, ter-butyle ; phényle ; toluyle ; 2-, 3- ou 4-chlorophényle ; 3- ou 4-hydroxyphényle ; 3- ou 4-aminophényle ; 3- ou 4-méthoxyphényle ; 4-trifluorométhylphényle ; benzyle ; trifluorométhyle ; hydroxyméthyle ; hydroxyéthyle ; hydroxy-isopropyle ; aminométhyle ou aminoéthyle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylthio ou éthylthio ; un cycle phényle formé par R_3 et R_4 tel que phényle.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les radicaux R_3 et R_4 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
hydrogène ; méthyle ; éthyle ; isopropyle ; phényle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxy-phényle ; 4-aminophényle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylthio ou éthylthio ; un cycle phényle formé par R_3 et R_4.

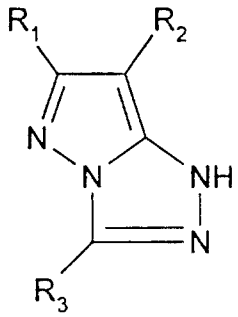
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :

(i) les pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazoles de formule :



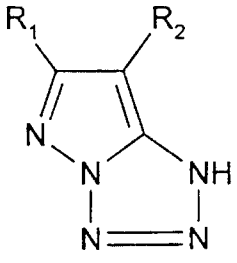
(Ia)

(ii) les pyrazolo [3,2-c] 1,2,4-triazoles de formule :



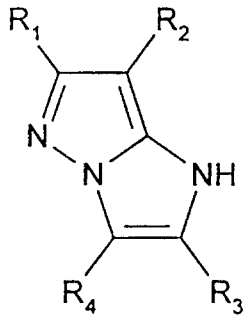
(Ib)

(iii) les pyrazolo tétrazoles de formule :



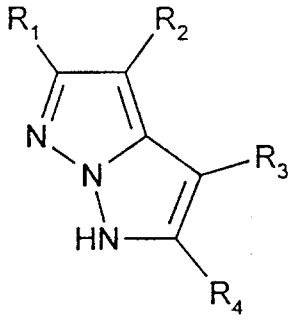
(Ic)

(iv) les pyrazolo-[1, 5-a]-imidazoles de formule :



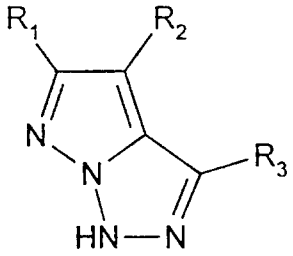
(Id)

(v) les pyrazolo-[5, 1-e]-pyrazoles de formule :



(Ie)

(vi) les pyrazolo-[5, 1-e]-1,2,3-triazoles de formule :



(If)

dans lesquelles R_1, R_2, R_3 et R_4 ont les mêmes significations que celles indiquées dans l'une quelconque des revendications 1 à 10 ; ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ia) ou (Ib) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène, méthyle, éthylthio, amino, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano
- R_2 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_3 hydrogène, méthyle, éthyle, isopropyle, β-aminoéthyle, β-hydroxyéthyle, phényle, méthylthio ou éthoxy.

13. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ic) sont choisis parmi ceux pour lesquels :
- R_1 désigne hydrogène, méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano
- R_2 désigne hydrogène ou chlore.

14. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les composés de formule (Id) sont choisis parmi ceux pour lesquels :
- R_1 désigne hydrogène, méthyle, trifluorométhyle, amino, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano
- R_2 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_3 et R_4 désignent respectivement hydrogène et hydrogène, hydrogène et méthyle, méthyle et hydrogène, hydrogène et amino, hydrogène et phényle ; ou forment entre eux un cycle phényle.

15. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ie) sont choisis parmi ceux pour lesquels :
- R_1 désigne hydrogène, méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano
- R_2 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_3 et R_4 désignent respectivement hydrogène et méthyle, méthyle et hydrogène, méthyle et méthyle, hydrogène et phényle.

16. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les composés de formule (If) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R_1 désigne hydrogène, méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano
- R_2 désigne hydrogène ou chlore ;
- R_3 hydrogène ou méthyle.

17. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi :

- le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole ,
- le 6-méthyl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,

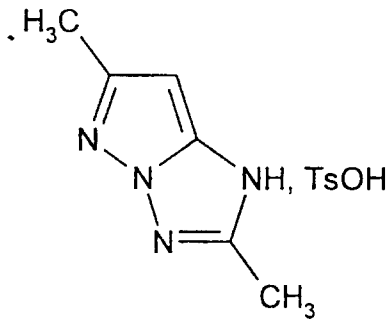
- le 6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-isopropopyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-bromo -2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-méthylsulfinyl-6-phényl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 3,6-diméthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-(2'-aminoéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-(2'hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-méthyl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,

- le 6-phényl-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-(2'-aminoéthyl)-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-(2'-aminoéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-éthylthio-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-trifluorométhyl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-trifluorométhyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-méthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-éthyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-isopropyl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-phényl- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-(2'amino-éthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-carboxy-3-(2'-hydroxyéthyl)- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-chloro-3,6-diméthylpyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 7-méthoxycarbonyl-3,6-diméthylpyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-méthyl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-phényl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 6-carboxy pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le 7-chloro-6-méthyl pyrazolo [5,1-e]-tétrazole,
- le pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2-phényl - pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,

- le 6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2,6-diméthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-méthyl-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-phényl-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 2,6-diphényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-phényl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-carboxy- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-carboxy- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-éthoxy- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthoxy-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthoxy-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-trifluorométhyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino-2-phényl - pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 6-éthylthio- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthylthio-2-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 6-éthylthio-2-phényl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 7-chloro -6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] imidazole,
- le 7-chloro -6-méthyl- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- le 8-amino-4-méthyl-pyrazolo [5,1-e]- pyrazole,
- le 8-amino-5-chloro-4-méthyl-pyrazolo [5,1-e]- pyrazole,
- le 5-méthylpyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,
- le 5-méthyl-6-chloro- pyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,
- le 5-phénylpyrazolo [5,1-e]-1, 2, 3 triazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un composé de formule :



19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les benzènesulfonates, les lactates, les tosylates et les acétates.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcools inférieurs en C_1-C_4, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

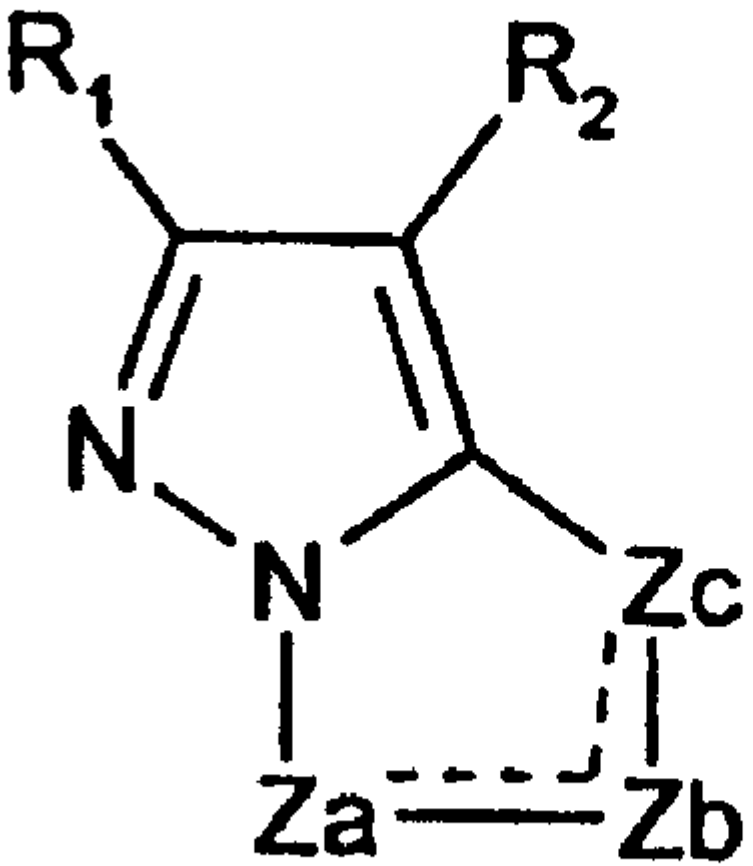
29. Utilisation des composés de formule (I) ou de leurs sels d'addition avec un acide tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 19, à titre de coupleurs dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres

kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en association avec au moins un base d'oxydation.

30. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendication 1 à 28, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

32. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 28 et un second compartiment renferme une composition oxydante.



(I)